

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

Development of Quinone-Bearing Redox
Polymers for Organic-Based Rechargeable
Batteries

キノン置換レドックスポリマーの
有機二次電池への展開

申 請 者

Takuma	KAWAI
川井	拓真

先進理工学専攻 応用化学研究 A

2017 年 11 月

酸化還元(レドックス)活性な有機分子は次世代材料として、有機エレクトロニクスの分野において二次電池の蓄電材料をはじめセンサー、エレクトロクロミック素子など様々な湿式デバイスへの応用に向けた研究がなされている。一般的にレドックスポリマーは非共役系主鎖と側鎖レドックス席からなり、電解液に膨潤したゲル状態において酸化体と還元体の間で電子授受を繰り返すことで電荷を貯蔵・輸送する。これは現在 Li イオン電池に用いられる層状酸化物活物質において、電荷貯蔵に際し高い活性化エネルギーを要する格子構造変化を伴うのと対照的である。中性分子からカチオンを与える、いわゆる p 型レドックスを示すポリマーとして、ニトロキシドなど有機安定ラジカル種を電子授受席として繰り返し構造単位当たり側鎖に置換したラジカルポリマーと呼ばれるものが多く報告されている。一方、負電荷貯蔵に対応してポリアニオンを与える n 型レドックスポリマーの報告例はまだ少ない。この要因として多くの n 型ポリマーは電気的な中性状態では分子間力が強く、電解液に対する溶解度と膨潤性が低いのに対し、還元されて充電状態になるとその極性が顕著に増加して溶出するため、高いサイクル寿命を実現することが困難なことが挙げられる。また、導電性を有さないレドックスポリマーを電極材料として利用するためには導電助剤を複合する必要があるが、n 型ポリマーに適した導電助剤の種類とその複合比は明確になっていなかった。

このような背景のもと、本論文では各種電解液条件に対して適切な電荷貯蔵を可能とする n 型レドックスポリマーを分子設計した。電子授受席として 2 電子 n 型レドックス能を示すキノン類に着目、主鎖には高い分子量と生長反応における官能基耐性を特徴とするポリノルボルネン、電解液溶媒との高い親和性を示す PEO などを採り、可逆でサイクル寿命の長い負電荷貯蔵を可能にした。1,2-ジケトン構造や電子欠損環を導入し、対 Li で 3 V を超える貴な電位をもったレドックスポリマーを合成した。カーボンナノチューブ(CNT)を用いた集電体フリーな自立電極にレドックスポリマーを導入することで、従来の複合電極と比して 20 倍以上の高い重量エネルギー密度を実証した。さらに、n 型レドックス能を示す硫黄を正極とする Li 硫黄電池において、従前からの課題である還元状態のポリスルフィドによるシャトル効果を抑制しうるカチオン交換膜として有用な高分子電解質を合成し、セパレータ部位に適用することで電池の特性向上を実証した。以上、本論文では各種条件に適した n 型レドックスポリマーの電極活物質への応用を目的とした分子設計、電極作製条件などについて申請者の考え方と実験結果をまとめた。

本論文は全 6 章から構成されており、第 1 章ではこれまでに報告されている様々なレドックスポリマーの分子構造に基づく酸化還元電位、容量など電極活物質としての特性およびそれを電池などへ応用する際の形態、使用法について概説するとともに、その使用条件に応じて求められる分子構造と合成法などについて

述べ、本論文の目的を明記した。

第2章では n 型席としてキノイド／ベンゼノイド対の電気化学的な双安定性を示し、水電解液中で極めて卑な電位 (< -0.8 V) を発現し、過酸化水素の合成触媒として工業的にも利用される化学的ロバスト性をもったアントラキノンを選択した。アントラキノンは非水電解液中ではセミキノンラジカルおよびジアニオンを段階的に生成する酸化還元過程を示すが、水電解液中では一段階で二電子還元されてジアニオン体を与える。通常アントラキノンは水に不溶であるが、ジアニオン体は極性が高く水を含む極性溶媒に可溶であり、水電解液への溶出を防ぐためには高分子化が求められる。官能基耐性に優れた Grubbs 触媒を用いた開環メタセシス重合により得られる分子量分布の狭い高分子量かつ疎水性のポリノルボルネンを主鎖骨格とし、繰り返し構造単位当たりの容量を大きくするために、Pd 触媒を用いたタンデムカップリングによりアントラキノンをモノマー単位当たり二個直結させた構造をもつポリアントラキノン置換ノルボルネンを合成した。重合度はモノマー／触媒比に概ね合致し、分子量 60 万以上のポリマーを得ることに成功した。ポリマーを有機溶媒に溶解させ基板に滴下することで作成した薄膜電極の塩基性水電解液中におけるレドックス特性を評価したところ、アントラキノン部位の電位に対応する一段階の酸化還元波が観測され、理論的な酸化還元容量と同等の値を数百サイクル維持した。同電極を負極、酸素還元触媒を塗布した炭素極を正極とした有機空気二次電池は、両極の電位差に対応する 0.7 V の起電力を示し、数百サイクル以上安定な充放電を実現した。

第3章では、高い電解液親和性を期待して PEO 主鎖である分子量 70 万のポリエピクロロヒドリンにアントラキノンを導入し、ポリアントラキノン置換グリシジルエーテルを得た。これを気相成長炭素繊維 (VGCF) と複合した電極を作製し、pH 0-14 の領域でその酸化還元挙動を解析した。酸化還元電位の pH に対する勾配は 2 電子 2 プロトン反応 (59 mV/pH) に対応し、全 pH 領域で副反応なくレドックス活性であることが示された。また、pH > 12 の急激な容量増加は、強塩基条件下でポリマーが水に対する顕著な膨潤性を獲得していることを示した。水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法を利用し、酸化還元反応に伴う物質移動を解析したところ、同条件においてアントラキノン 1 分子あたりのレドックスに伴い水分子が 15-20 個出入りすることから、ポリマーの高い膨潤性が高容量化に繋がっていることを明らかにした。

第4章では、高い起電力をもつ有機 Li 二次電池の正極材料として、2 種類のキノンを置換したレドックスポリマーについて述べた。キノン類を Li 電池の正極材料として使用した場合、両極ともに Li^+ が補償イオンとして移動するロッキングチェア型のレドックス挙動を示すため、電解質の削減が期待でき、電解液の低粘度化、電池の安定化、エネルギー効率の向上などが望める。o-キノンであるフェナントレンキノンは還元体ジオールが Li^+ に二座配位して安定化されるため、p-キノ

ノンと比べて酸化還元電位が貴になることが特徴である。このような着想のもと、ポリノルボルネンを主鎖、連結部位にエステル結合を用いたポリフェナントレンキノン二置換ノルボルネンを合成した。VGCFとの複合電極を正極、金属 Li を負極としたコインセル型電池は約 2.8 V の起電力、120 mAh/g の酸化還元容量を示し 100 サイクル以上の充放電後も安定な電池の動作を実証した。一方、分子骨格に電子欠損環を導入したジピリジンベンゾキノンはアントラキノンと比して貴側へ 0.3 V の電位シフトを示すこと、ピリジニウム誘導体では更にシフトし、対 Li で 3 V 以上の電位を示すことを見出した。支持電解質のカチオン種を変化させても還元電位の変化が見られないこと、QCM 法により還元時に重量減少していることから、カチオンではなくアニオン補償による p 型レドックス挙動を示していることを明らかにした。これを基に、3 官能性 1,3,5-トリスブロモメチルベンゼンとジピリジンベンゾキノンを Menschutkin 反応させ、三次元構造で有機溶媒に不溶なポリジピリジンベンゾキノンジウムを合成した。VGCF との複合電極を正極とし、金属 Li 負極と組み合わせることによって、有機活物質を用いた電池で初めて 3.5 V の高い起電力かつ >120 mAh/g の高容量を達成し、電解液濃度を 1 M から 0.01 M まで下げても容量が維持される興味深い特徴を見出し、低濃度の電解質でも高いエネルギー効率を発揮できる電池として実証した。

第 5 章では従来の VGCF と比べて電極の重量エネルギー密度の向上を図るため、レドックスポリマーを CNT 自立電極($\sim 0.33 \text{ g/cm}^3$)へ導入した。これは通常集電極として用いられるアルミ箔($\sim 2.7 \text{ g/cm}^3$)などを必要としないため重量密度が 1/8 になる点で有利である。CNT 自立電極をポリマー溶液に浸漬することで電極内部に均一に 25wt% の比率でポリマーを導入した。有機 Li 二次電池の正極としての特性を評価したところ、従来の手法であるポリマー/VGCF 電極と比して CNT 自立電極はその高い空隙率のため充電反応に伴う膨潤および補償イオンの拡散が容易となり、電極重量あたりの酸化還元容量は約 25 倍に向上した。CNT の高い導電性に由来する迅速な導電パスが形成されていることによって高レート時における容量低下が抑制され、10 C (6 分) の高速充放電においても 100 mAh/g 以上の高容量を維持した。また、n 型活物質である硫黄の特性が、ポリスルフィドの溶出とシャトル効果によって損なわれていることに着眼し、有機電解液中でも透過選択性を有するカチオン交換膜を用いることで、それらを抑制できると考えた。電解液中で高い解離度が期待されるトリフルオロメタンスルホニルイミド基を導入したポリスチレンおよびポリエーテル結合を有するセカンドモノマーとの共重合体を合成し、これらをセパレータ上に成膜すると、ポリスルフィドの透過が約 70% 抑制され、Li 硫黄電池のサイクル特性が顕著に向上することを実証した。

第 6 章では各種条件に適したアントラキノンははじめとした n 型レドックスポリマーの蓄電性能を明らかにした本研究を通して、その位置づけと将来展望について言及した。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 川井 拓真 印

(2018年 2月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文 ○	1.(報文) “High-Density and Robust Charge Storage with Poly(anthraquinone-substituted norbornene) for Organic Electrode-Active Materials in Polymer-Air Secondary Batteries” <i>Macromolecules</i> , 48 , 2429 (2015, 4.). Takuma Kawai, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide
○	2.(報文) “Poly(diphenanthrenequinone-substituted norbornene) for Long Life and Efficient Lithium Battery Cathode” <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> DOI: 10.1246/bcsj.20170420 (2018, 1.) Takuma Kawai, Satoshi Nakao, Hiroyuki Nishide, Kenichi Oyaizu

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
2. 講演 (口頭)	<p>1. "Quinone polymers for rechargeable batteries" Organic battery days (2017. 6, Uppsala, Sweden) <u>Takuma Kawai</u>, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>2. 「高容量・高起電力を有するキノン誘導体の合成とリチウム電池の正極活物質への応用」 第 66 回高分子年次大会 (2017. 5, 千葉) <u>川井 拓真</u>, 鈴木 美結, 小柳津 研一, 西出 宏之</p> <p>3. "Synthesis and electrochemistry of anthraquinone polymers designed for anode of secondary batteries" 第 65 回高分子年次大会 (2016. 5, 兵庫) <u>川井 拓真</u>, 小柳津 研一, 西出 宏之</p> <p>4. "Synthesis and reversible negative charge storage capability of anthraquinone substituted poly(norbornene)" 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015. 12, Honolulu, USA) <u>Takuma Kawai</u>, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>5. 「アントラキノン置換ポリノルボルネンの合成とその可逆な負電荷貯蔵能」 第 63 回高分子年次大会 (2014. 5, 愛知) <u>川井 拓真</u>, 向井 拓史, 小柳津 研一, 西出 宏之</p> <p>6. "Synthesis and reversible negative charge storage properties of anthraquinone substituted poly(norbornene)" 15th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (2013. 8, Clemson, USA) <u>Takuma Kawai</u>, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>7. 「ポリ(アントラキノン置換ノルボルネン)の合成と水電解液中の可逆な負電荷貯蔵能」 日本化学会第 93 春季年会 (2013. 3, 滋賀) <u>川井 拓真</u>, 向井 拓史, 小柳津 研一, 西出 宏之</p>
2. その他 (特許)	<p>1. 西出 宏之, 小柳津 研一, <u>川井 拓真</u>, 吉本 卓司, 「イオン伝導性縮環キノンポリマー、電極活物質及び二次電池」, 早稲田大学, WO2017/052926 (2017.3.16 公開).</p> <p>2. 西出 宏之, 小柳津 研一, <u>川井 拓真</u>, 中尾 智, 吉本 卓司, 「縮環キノン置換ポリノルボルネン、電極活物質及び二次電池」, 早稲田大学, WO2017/071714 (2017.4.13 公開).</p>